

10/535547

Express Mail Label No.

Dated: _____

JC20

Rec'd PCT/PTO 18 MAY 2005

Docket No.: 09852/0202933-US0 (PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: Koichi Kita et al.

Application No.: Not Yet Known

Confirmation No.: Not Yet Known

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: Not Yet Known

For: HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE

Examiner: Not Yet Assigned

AFFIRMATION OF PRIORITY CLAIM

Mail Stop PCT
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign country on the dates indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-336216	November 20, 2002
Japan	2002-336217	November 20, 2002
Japan	2002-336218	November 20, 2002
Japan	2002-336219	November 20, 2002
Japan	2002-336220	November 20, 2002
Japan	2002-336221	November 20, 2002

Certified copies of the aforesaid Japanese Patent Applications were received by the International Bureau on April 1, 2004 during the pendency of International Application No. PCT/JP2003/014829. A copy of Form PCT/IB/304 is enclosed.

Dated: May 18, 2005

Respectfully submitted,

By



Marie Colazzo
Louis J. DelJuidice

Registration No.: 47,522

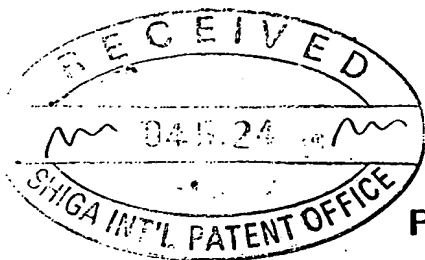
DARBY & DARBY P.C.

New York, New York 10150-5257

(212) 527-7700

(212) 527-7701 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicants



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIGA, Masatake
2-3-1, Yaesu
Chuo-ku, Tokyo 104-8453
Japan

Date of mailing (day/month/year) 14 May 2004 (14.05.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PC-8968	
International application No. PCT/JP2003/014829	International filing date (day/month/year) 20 November 2003 (20.11.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 November 2002 (20.11.2002)
Applicant MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
20 Nove 2002 (20.11.2002)	2002-336216	JP	01 Apr 2004 (01.04.2004)
20 Nove 2002 (20.11.2002)	2002-336217	JP	01 Apr 2004 (01.04.2004)
20 Nove 2002 (20.11.2002)	2002-336218	JP	01 Apr 2004 (01.04.2004)
20 Nove 2002 (20.11.2002)	2002-336219	JP	01 Apr 2004 (01.04.2004)
20 Nove 2002 (20.11.2002)	2002-336220	JP	01 Apr 2004 (01.04.2004)
20 Nove 2002 (20.11.2002)	2002-336221	JP	01 Apr 2004 (01.04.2004)

<p align="center">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 338.90.90</p>	<p>Authorized officer</p> <p align="center">Marianne ROUX (Fax 338 9090)</p> <p>Telephone No. (41-22) 338 9574</p>
---	--

10. 3. 2004 1/6

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

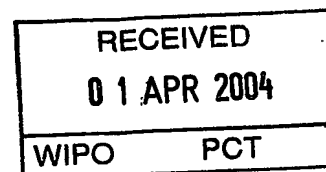
出願年月日
Date of Application: 2002年11月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-336216

[ST. 10/C]: [JP 2002-336216]

出願人
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社
独立行政法人産業技術総合研究所
井上 明久

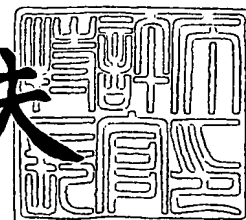


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P6005
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 19/03
B01D 71/02
B01D 53/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北本市下石戸下 4 7 6 三菱マテリアル株式会社
非鉄材料技術研究所内

【氏名】 喜多 晃一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総
合研究所 つくばセンター内

【氏名】 原 重樹

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総
合研究所 つくばセンター内

【氏名】 伊藤 直次

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学金属材料
研究所内

【氏名】 井上 明久

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学金属材料
研究所内

【氏名】 木村 久道

【特許出願人】

【持分】 030/100
【識別番号】 000006264
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【持分】 040/100
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【特許出願人】

【持分】 030/100
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料
研究所内
【氏名又は名称】 井上 明久

【代理人】

【識別番号】 100076679
【弁理士】
【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100094824
【弁理士】
【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173
【納付金額】 12,600円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 6 / 1 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 すぐれた高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ni : 44 ~ 75 原子%、 Al : 0.2 ~ 16 原子%、
を含有し、残りが Zr と不可避不純物からなる組成を有する非晶質 Ni - Zr 系
合金で構成したことを特徴とするすぐれた高温非晶質安定性を有する水素分離透
過膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、すぐれた高温非晶質安定性、すなわち高温保持状態で長期間に亘り非晶質を安定的に維持する性質を有し、したがって例えば水素高純度精製装置などの水素分離透過膜として用いた場合には、前記水素高純度精製装置の生産性の向上をもたらす高温加熱操業を可能ならしめる水素分離透過膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、大気汚染や地球温暖化などの現象に対処するためクリーンエネルギーが注目され、特にクリーンエネルギーの 1 種である水素ガスを燃料として用いる水素燃料電池や水素ガスタービンなどのエネルギーシステムの開発が盛んに行なわれている。

また、これらエネルギーシステムに燃料ガスとして用いられている高純度水素ガスが、水を電気分解して得られた混合ガスや液化天然ガス (LNG) を水蒸気改質して得られた混合ガスなどの水素含有原料ガスから、例えば図 1 に概略説明図で示される通り、外周部を例えば Ni 製の棒状体で補強され、かつ材質的に水素だけが透過できる機能を有する水素分離透過膜で左右両側室に仕切られ、左側室には水素含有原料ガス導入管と排ガス取出管が、右側室には高純度水素ガス取出管が取り付けられた、例えばステンレス鋼製の反応室を中央部に設けた構造の水素高純度精製装置を用い、前記反応室を 200 ~ 300℃ に加熱した条

件で前記水素分離透過膜を通して高純度水素ガスを分離精製することにより生産されることも知られている。

さらに、上記の水素分離透過膜として、非晶質Ni-Zr系合金製のものが知られており、これが所定組成の合金溶湯を、例えば高速で回転する銅製ロール鑄型の表面に吹きつけ、5～500 μ mの膜厚で凝固させる液体急冷法などにより製造されることも知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開2000-256002号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一方、上記の水素高純度精製装置などは、生産性向上の面から高温加熱操業化の傾向にあるが、上記の水素分離透過膜として非晶質Ni-Zr系合金製のものをを用いた従来水素高純度精製装置においては、これを300℃を越えた高い加熱温度で操業すると、材質的に非晶質であり、これによって高い水素分離透過機能を発揮するようになる水素分離透過膜に局部的に結晶化現象が起り易くなり、結晶化部位では水素透過精製機能が著しく低下し、前記水素分離透過膜を通して水素以外の不純物ガスの混入が避けられなくことから、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、例えば上記の水素高純度精製装置などの高温加熱操業を可能ならしめるべく、特に上記の従来非晶質Ni-Zr系合金製水素分離透過膜に着目し、研究を行った結果、

水素分離透過膜を、原子%（以下、%は原子%を示す）で、

Ni：44～75%、

Al：0.2～16%、

を含有し、残りがZrと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Ni-Zr系合金で構成すると、この結果の水素分離透過膜は、合金成分として含有するAl

によって高温非晶質安定性が著しく向上し、300℃を越えた高温状態でも結晶化現象が著しく抑制され、非晶質組織を長時間に亘って維持することから、水素高純度精製装置などの高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上を図ることができるようになる、という研究結果を得たのである。

【0006】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

Ni: 44～75%、

Al: 0.2～16%、

を含有し、残りがZrと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Ni-Zr系合金で構成してなる、すぐれた高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜に特徴を有するものである。

【0007】

つぎに、この発明の水素分離透過膜において、これを構成する非晶質Ni-Zr系合金の組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) Ni

Ni成分には、Zr成分と共存した状態で、急冷凝固により水素分離透過機能を発揮する非晶質組織を形成するほか、膜の強度を向上させる作用があるが、その含有量が44%未満では、膜に所望の高強度を確保することができず、一方その含有量が75%を越えると、相対的にZrの含有割合が少なくなって水素分離透過機能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を44～75%と定めた。

【0008】

(b) Al

Al成分には、上記の通り高温非晶質安定性を向上させ、300℃を越えた高温でも非晶質組織を安定して保持する作用があるが、その含有量が0.2%未満では、非晶質安定性の十分な向上効果が得られず、一方その含有量が16%を越えると、膜の水素透過性能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.2～16%、望ましくは1～13%と定めた。

【0009】

【発明の実施の形態】

つぎに、この発明の水素分離透過膜を実施例により具体的に説明する。

原料として、純度：99.5%のZrスポンジ材、同99.9%のNi材、および同99.9%の純Al材を用い、これら原料を所定の割合に配合し、高純度Ar雰囲気中でArアーク溶解して、300gの鋳塊とし、この鋳塊を溶解炉でAr雰囲気中で再溶解し、溶湯を33m/secのロール速度で回転する水冷銅ロールの表面に0.05MPaの噴射圧で吹き付けて、それぞれ表1に示される成分組成を有し、かついずれも幅：30mm×厚さ：30μmのNi-Zr系合金箔材を成形し、これらの箔材から30mm×100mmの平面寸法に切り出すことにより本発明水素分離透過膜1～13、および合金成分としてAlを含有しない従来水素分離透過膜1～6をそれぞれ製造した。

これらの水素分離透過膜について、その組織をX線回折法により観察したところ、いずれも非晶質組織を示した。

【0010】

ついで、上記の水素分離透過膜を、その両面に厚さ：10nmのPd薄膜を蒸着形成し、かつそれぞれ横外寸：35mm×縦外寸：105mm×枠幅：5mm×枠厚：0.2mmの寸法をもった2枚のNi製補強枠体で両側から挟み、前記水素分離透過膜を前記補強枠体に超音波接合して固定した状態で、図1に示される構造の水素高純度精製装置の反応室内に設置し、前記反応室内をそれぞれ300℃および350℃に加熱し、反応室の左側室にLNGを水蒸気改質してなるH₂：66.5容量%、CO₂：17容量%、CO：0.5容量%を含有の水素含有原料ガスを前記左側室の内圧を0.3MPaに保持した条件で導入口から装入し、一方右側室の内圧を0.1MPaに保持した条件で取出口から分離精製した高純度水素ガスを取り出す水素精製処理を行ない、反応室の加熱温度：300℃および350℃における処理開始：30分後の分離精製高純度水素ガスの流量をガスフローメーターで測定し、さらに水素精製処理開始後100時間毎にガスクロマトグラフィ装置を用いて前記分離精製高純度水素ガスの分析を行ない、前記分離精製高純度水素ガス中のCO₂ガス含有量が100ppmに達するまでの処理時間を測定し、この処理時間をもって寿命時間とした。この測定結果を表1に示し

た。

【0011】

【表1】

種 別		成分組成(原子%)			反応室温度 :300℃		反応室温度 :350℃	
		Ni	Al	Zr+ 不純物	高純度 水素ガス の流量 (ml/分)	寿命 時間 (時間)	高純度 水素ガス の流量 (ml/分)	寿命 時間 (時間)
本発明水素分離透過膜	1	44. 12	9. 52	残	34. 8	2200	46. 2	900
	2	50. 10	9. 77	残	33. 5	2400	45. 0	1000
	3	54. 17	9. 45	残	32. 1	2600	43. 0	1200
	4	60. 75	9. 44	残	30. 8	2500	41. 4	1100
	5	65. 51	9. 50	残	30. 0	2500	40. 5	1100
	6	69. 57	9. 34	残	28. 9	2400	39. 3	1000
	7	74. 92	9. 63	残	27. 6	2300	38. 2	900
	8	60. 80	0. 52	残	34. 3	2300	45. 1	900
	9	61. 24	1. 16	残	33. 6	2500	44. 6	1100
	10	61. 10	3. 75	残	32. 1	2600	43. 0	1200
	11	61. 56	7. 90	残	30. 5	2500	41. 2	1100
	12	61. 11	12. 96	残	28. 9	2400	39. 2	1000
	13	60. 71	15. 91	残	27. 5	2200	38. 0	800
従来水素分離透過膜	1	50. 16	—	残	35. 2	1900	46. 3	600
	2	60. 81	—	残	33. 2	2100	44. 3	700
	3	69. 73	—	残	29. 1	2000	39. 1	600
	4	62. 34	Cu: 0. 82	残	33. 4	2100	44. 6	700
	5	60. 50	Cu: 5. 63	残	30. 9	2100	41. 6	600
	6	58. 70	Cu: 14. 35	残	27. 8	1900	38. 1	600

【0012】

【発明の効果】

表1に示される通り、本発明水素分離透過膜1～13と合金成分としてAlを含有しない従来水素分離透過膜1～6との比較から、通常の加熱作業温度である

300℃および高温加熱操業温度である350℃のいずれの加熱操業温度でも合金成分としてAlを含有しても分離精製高純度水素ガスの生成流量、すなわち水素分離透過作用に実質的変化がないことを示し、一方使用寿命に関しては、Alを合金成分として含有する本発明水素分離透過膜1～13は、いずれもすぐれた高温非晶質安定性をもつようになることから、特に高温加熱操業で従来水素分離透過膜1～6に比して著しく長い使用寿命を示すことが明かである。

上述のように、この発明の水素分離透過膜は、すぐれた高温非晶質安定性を有し、300℃を越えた高温でも結晶化が著しく抑制され、非晶質組織を保持することから、例えば水素高純度精製装置などの高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

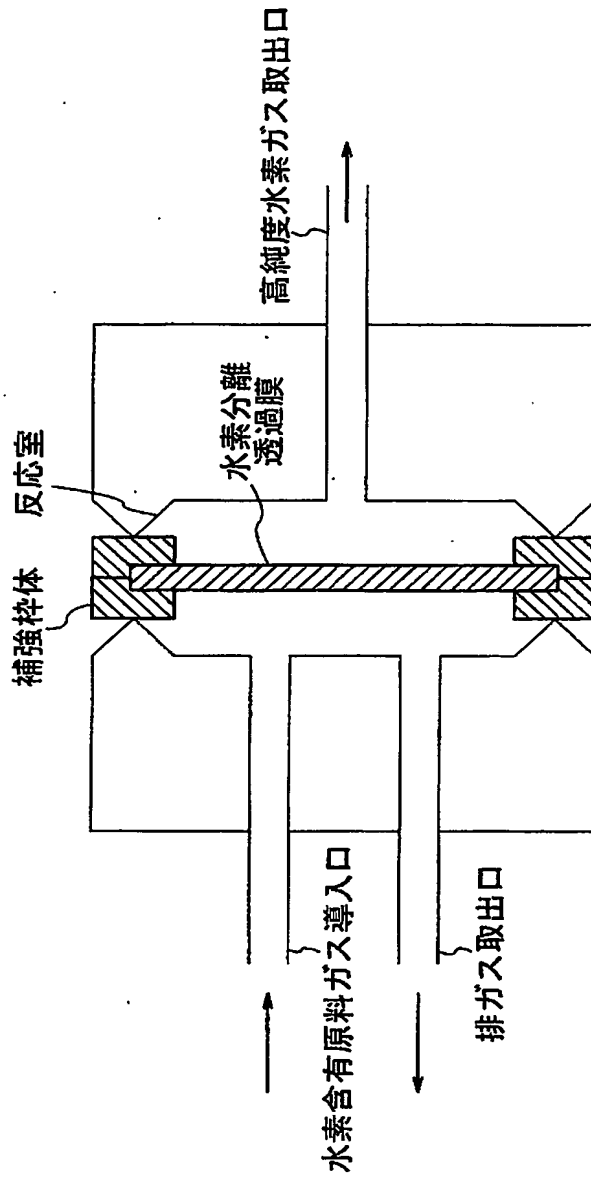
【図1】

水素高純度精製装置を例示する概略説明図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 すぐれた高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜を提供する。

【解決手段】 水素分離透過膜を、Ni : 44 ~ 75 原子%、Al : 0.2 ~ 1.6 原子%、を含有し、残りがZrと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Ni - Zr 系合金で構成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 1 6
受付番号	5 0 2 0 1 7 5 0 8 9 5
書類名	特許願
担当官	宇留間 久雄 7 2 7 7
作成日	平成 1 5 年 5 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 4 年 1 1 月 2 0 日
-------	----------------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号
氏 名 三菱マテリアル株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 2 0 3 9 2 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 2 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 - 1 東北大学金属材料研究
所内

氏 名 井上 明久